


# FLUROSILICONE RUBBER COMPOSITION

**Patent number:** JP2001002923  
**Publication date:** 2001-01-09  
**Inventor:** TAKITA KENICHI  
**Applicant:** SHINETSU CHEMICAL CO  
**Classification:**  
**- International:** C08L83/08; C08K3/36; C08K5/14; C08L83/07; C09K3/10  
**- european:**  
**Application number:** JP19990176935 19990623  
**Priority number(s):** JP19990176935 19990623

**Also published as:**

 US6369155 (B1)

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2001002923

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a fluorosilicone rubber composition which gives a cured product having good composition restorability and so on and further having an excellent swelling resistance when immersed in a fuel, by compounding two kinds of specific organopolysiloxanes, a particulate silica-based filler and a curing agent. **SOLUTION:** This fluorosilicone rubber composition comprises (A) 100 pts.wt. of an organopolysiloxane of the formula:  $R_1aR_2bR_3cSiO(4-a-b-c)/2$  [R1 is trifluoropropyl; R2 is a 2 to 8C (substituted) monovalent aliphatic unsaturated hydrocarbon; R3 is a monovalent hydrocarbon not having a 1-8C non-substituted aliphatic unsaturated bond; (a), (c) are each 0.98 to 1.01; (b) is 0.0001 to 0.01; (a)+(b)+(c)=1.98 to 2.02] having a viscosity of  $\geq 10,000$  centistokes at 25 deg.C, (B) 5 to 100 pts.wt. of a particulate silica-based filler, (C) 0.5 to 20 pts.wt. of an organopolysiloxane of the formula R4 to R6 are each a monovalent hydrocarbon not having a 1-8C (substituted) aliphatic unsaturated bond; (p) is 0 to 50; (q) is 4 to 100; (p)+(q)=4 to 100; and (q)/[(p)+(q)] $\geq 0.7$ , and (D) a curing agent.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-2923

(P 2001-2923 A)

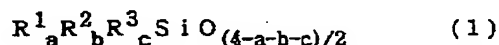
(43) 公開日 平成13年1月9日 (2001.1.9)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 08 L	83/08	C 08 L 83/08	4H017
C 08 K	3/36	C 08 K 3/36	4J002
	5/14	5/14	
C 08 L	83/07	C 08 L 83/07	
C 09 K	3/10	C 09 K 3/10	G
審査請求 未請求 請求項の数 3		OL	(全 6 頁)
<hr/>			
(21) 出願番号	特願平11-176935	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成11年6月23日 (1999. 6. 23)	(72) 発明者	滝田 健一 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司 (外1名) F ターム (参考) 4H017 AA03 AB12 AB15 AC14 AD03 AE02 4J002 CP081 CP082 CP121 DJ016 FD016 FD147 GJ02

(54) 【発明の名称】 フロロシリコンゴム組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 (1) 下記平均組成式 (1)



(但し、式中R<sup>1</sup>はトリフロロプロピル基、R<sup>2</sup>は一価脂肪族不飽和炭化水素基、R<sup>3</sup>は脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基、aは0.98~1.01、bは0.0001~0.01、cは0.98~1.01、a+b+cは1.98~2.02の数である。)で示されるオルガノポリシロキサン

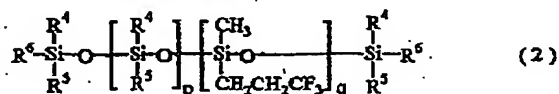
100重量部

(2) 微粉状シリカ系充填剤

5~100重量部

(3) 下記一般式 (2) で示されるオルガノポリシロキサン

0.5~20重量部



(ここで、R<sup>4</sup>~R<sup>6</sup>は同一又は異種の脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基、p=0~50、q=4~100、p+q=4~100、q/(p+q)≥0.7の数である。)

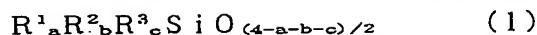
(4) 硬化剤を含有してなることを特徴とするフロロシリコンゴム組成物。

【効果】 燃料油浸漬時の膨潤が低減され、しかも良好な機械的強度を有するフロロシリコンゴムを与える。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

## \* \* 【請求項1】 (1) 下記平均組成式 (1)



(但し、式中 $R^1$ はトリフロロプロピル基、 $R^2$ は炭素数2～8の非置換又は置換の一価脂肪族不飽和炭化水素基、 $R^3$ は炭素数1～8の非置換の脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基、 $a$ は0.98～1.01、 $b$ は0.0001～0.01、 $c$ は0.98～1.01、 $a+b+c$ は1.98～2.02の数である。)

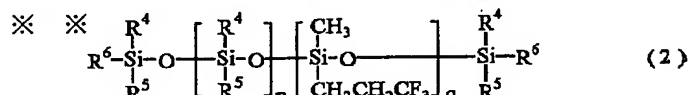
で示される25℃における粘度が10,000センチストークス以上であるオルガノポリシロキサン 100重量部

(2) 微粉状シリカ系充填剤 5～100重量部

(3) 下記一般式 (2) で示されるオルガノポリシロキサン

0.5～20重量部

## 【化1】



(ここで、 $R^4 \sim R^6$ は同一又は異種の炭素数1～8の非置換又は置換の脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基、 $p=0 \sim 50$ 、 $q=4 \sim 100$ 、 $p+q=4 \sim 100$ 、 $q/(p+q) \geq 0.7$ の数である。)

## (4) 硬化剤

## 硬化有効量

を含有してなることを特徴とするフロロシリコンゴム組成物。 20

【請求項2】 硬化物の耐燃料油性が、Fuel C 中、23℃で70時間の体積変化率が20%以下である請求項1記載のフロロシリコンゴム組成物。

【請求項3】 シール材用である請求項1又は2記載のフロロシリコンゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料油、潤滑油浸漬時の耐膨潤性に優れ、しかも圧縮復元性、機械的強度に優れた硬化物を与え、燃料油、潤滑油等の油類のシール材用として好適なフロロシリコンゴム組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 フロロシリコンゴムは、耐熱性、耐寒性、耐油性、耐燃料油性、圧縮復元性等に優れており、自動車、航空機などの輸送機部品や石油関連機器部品として広く使用されている。

【0003】 ところで、燃料油、潤滑油のシール材料としてパッキン、Oリングに成型されたゴム部品が常時浸漬されて使用される場合、燃料油、潤滑油により膨潤し、体積が増大する。この程度が大きい場合、シールしている部分からはみ出したり、甚だしい場合、シールしている箇所からはずれてしまい、シールの用をなさなくなる。また、膨潤が大きい場合、シール用にかしめられているゴム部品はより大きく変形することとなり、膨潤による強度低下とあわせて、部品が破損してしまう場合もある。

【0004】 従って、燃料油、潤滑油のシール材料とし

ては、封止する油に対する膨潤の少ない種類のゴムを選択する必要があり、耐潤滑油用途にはシリコンゴム、アクリルゴム、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、ヒドリンゴム、フッ素ゴム等が、耐燃料油用途にはニトリルゴム、ヒドリンゴム、フッ素ゴム、フロロシリコンゴム等が用いられている。

【0005】 これらシール材料の中で、フロロシリコンゴムは、優れた耐油性、耐燃料油性と共に、耐熱性、耐寒性、圧縮復元性にも優れていることから有用であるが、燃料油に浸漬した際の膨潤が、同じ用途に使用されているフッ素ゴムと比較してやや大きいという問題がある。

【0006】 上記膨潤の低減方法としては、充填剤を大量に添加する方法があるが、この方法ではヒュームドシリカ、沈降シリカといった補強性シリカを大量に添加すると、ゴム硬度が実用上限以上に上昇する他、得られるゴム組成物の加工性が低下する問題がある。また、石英微粉末、けいそう土といった非補強性シリカを大量に添加すると、そのフロロシリコンゴムが、十分な引っ張り強度、引き裂き強度などの機械的強度を有しなくなる。

【0007】 更に、架橋密度を高めることも膨潤の低減に効果はあるが、この方法は、ゴム硬度が実用上限以上に上昇したり、脆くなって引っ張り強度、引き裂き強度などの機械的強度が低下するといった問題がある。

【0008】 また、フロロシリコンゴムとフッ素ゴムとをブレンドして膨潤の低減を図る方法が特開平4-180929号公報、特開平6-116498号公報に提案されているが、フロロシリコンゴムとフッ素ゴムは均一には混ざりにくく、ブレンドして得られる硬化物が、十分な引っ張り強度、引き裂き強度などの機械的強

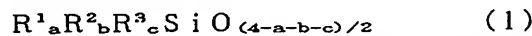
度を有さなかったり、ゴム部品として使用中に層状に剥離が生じたりする。更に、フロロシリコンゴムはフッ素ゴムと比較して耐寒性が非常に良いにもかかわらず、ブレンドにより耐寒性がフッ素ゴム並みに悪くなるといった問題も生じる。

【0009】このように、いずれの方法もフロロシリコンゴムの燃料油浸漬時の耐膨潤性改善策として満足できるものではなかった。

【0010】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、燃料油浸漬時の耐膨潤性に優れ、しかも良好な圧縮復元性、機械的強度を有する硬化物を与え、燃料油、潤滑油等の油類に対するシール材として好適なフロロシリコンゴム組成物を提供することを目的とする。

【0011】

(1) 下記平均組成式 (1)



(但し、式中  $R^1$  はトリフロロプロピル基、 $R^2$  は炭素数 2～8 の非置換又は置換の一価脂肪族不飽和炭化水素基、 $R^3$  は炭素数 1～8 の非置換の脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基、 $a$  は 0.98～1.01、 $b$  は 0.0001～0.01、 $c$  は 0.98～1.01、 $a+b+c$  は 1.98～2.02 の数である。)

で示される 25℃における粘度が 10,000 センチストークス以上であるオルガノポリシロキサン 100 重量部

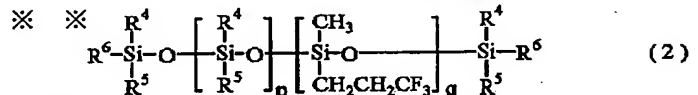
(2) 微粉状シリカ系充填剤

5～100 重量部

(3) 下記一般式 (2) で示されるオルガノポリシロキサン

0.5～20 重量部

【化 2】



(ここで  $R^4 \sim R^6$  は同一又は異種の炭素数 1～8 の非置換又は置換の脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基、 $p=0 \sim 50$ 、 $q=4 \sim 100$ 、 $p+q=4 \sim 100$ 、 $q/(p+q) \geq 0.7$  の数である。)

(4) 硬化剤

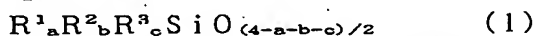
硬化有効量

を含有してなることを特徴とするフロロシリコンゴム組成物を提供する。

【0013】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明のフロロシリコンゴム組成物における第一成分のオルガノポリシロキサンは、下記平均組成式

(1) で表されるものである。

【0014】



ここで、 $R^1$  はトリフロロプロピル基である。 $R^2$  は炭素数 2～8、好ましくは 2～4 の非置換又は置換の一価脂肪族不飽和炭化水素基であり、例えばビニル基、アリル基等のアルケニル基などが挙げられ、特にビニル基が好ましい。 $R^3$  は炭素数 1～8、好ましくは 1～6 の非置換の脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基等のアラールキル基などが挙げられ、 $a$  は

\*【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため、鋭意検討を重ねた結果、下記平均組成式 (1) で示される 25℃における粘度が 10,000 センチストークス以上であるオルガノポリシロキサン、微粉状シリカ系充填剤、硬化剤を含有してなるフロロシリコンゴム組成物に、下記一般式 (2) で示される、トリフロロプロピルメチルシロキシ基を主鎖に有し、かつ分子中に架橋点を有さない直鎖状オルガノポリシロキサンオイルを特定量添加することにより、燃料油浸漬時の膨潤が小さく、しかも良好な機械的強度を有するフロロシリコンゴムが得られることを見出し、本発明をなすに至った。

【0012】従って、本発明は、

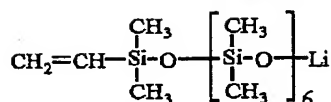
0.98～1.01、 $b$  は 0.0001～0.01、 $c$  は 0.98～1.01、 $a+b+c$  は 1.98～2.02 の数である。

【0015】式 (1) のオルガノポリシロキサンは、この組成物を硬化して得られるシリコンゴムの強度を低下させないために、25℃で少なくとも 10,000 cS 以上、好ましくは 50,000 cS 以上、更に好ましくは 100,000 cS 以上の粘度を持つものとする。なお、粘度の上限は特に制限はなく、ガム状であってもよい。

【0016】上記一般式 (1) で示されるオルガノポリシロキサンは、例えば特開昭 62-174260 号公報に記載されているように、下記式で示されるシリサンオリゴマーを開始剤として、トリ(トリフロロプロピル)トリメチルシクロトリシロキサンの開環重合によって作ることができる。

【0017】

## 【化3】



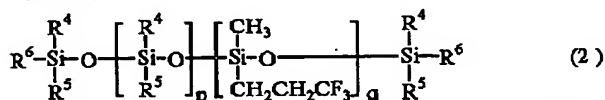
【0018】第二成分の微粉状シリカ系充填剤は、実用上十分な機械的強度を得るために、その比表面積（BET法）が50m<sup>2</sup>/g以上、好ましくは100～400m<sup>2</sup>/gである。このようなシリカ系充填剤としては、例えばヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ等が挙げられ、これらは1種単独でも2種以上を組み合わせ

【0019】微粉状シリカ系充填剤の配合量は、第一成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対して5～100重量部の範囲が好ましく、より好ましくは10～50重量部である。配合量が多すぎても、少なすぎても、組成物の加工性が低下し、また、その硬化物が十分な引っ張り強度、引き裂き強度などの機械的強度を有し

【0020】第三成分は、トリフロロプロピルメチルシロキシ基を主鎖に有し、分子中に架橋点を有さない下記一般式（2）で表される直鎖状オルガノポリシロキサンオイルである。

## 【0021】

## 【化4】



【0022】ここで、式中R<sup>4</sup>～R<sup>6</sup>は同一又は異種の炭素数1～8の非置換又は置換の脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基又はこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換したクロロメチル基、クロボプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2-シアノエチル基などが挙げられ、メチル基、フェニル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。pは0～50、好ましくは0～8、qは4～100、好ましくは8～80、p+qは4～100、好ましくは8～80である。q/(p+q)は0.7以上の正数、好ましくは0.9以上の正数であり、q/(p+q)が小さすぎると十分な耐燃料油性が得られない。

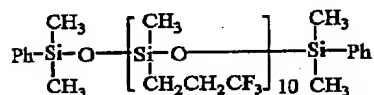
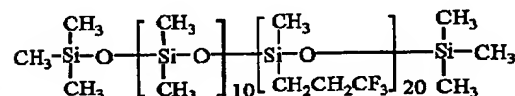
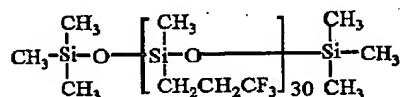
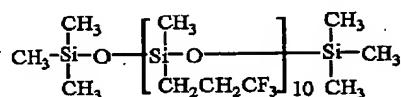
【0023】なお、上記式（2）の直鎖状オルガノポリシロキサンオイルの25℃における粘度は、通常50～10,000cSである。

【0024】上記式（2）の直鎖状オルガノポリシロキサンオイルとしては、下記式で示されるものが好適に使

用され、これらは1種類を単独でも2種類以上を組み合わせ用いてもよい。なお、下記式において、Phはフェニル基を示す。

## 【0025】

## 【化5】



【0026】第三成分の配合量は、第一成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.5～20重量部、好ましくは1～10重量部である。配合量が少なすぎる場合には膨潤低減の効果が見られず、配合量が多すぎる場合にはシリコンゴム組成物が粘着して加工性が低下したり、その硬化物が十分な引っ張り強度、引き裂き強度などの機械的強度を有さなくなるといった問題を生じる。

【0027】本発明組成物には、上述した第一乃至第三成分のほか、他の任意成分としてジメチルシロキサンジオールやメチルトリフロロプロピルシロキサンジオール等の重合度が100以下の末端シラノール基含有シロキサン、ジフェニルシランジオールやジメチルシランジオール等のシラノール基含有シラン、ビニルトリアルコキシシランやメチルトリアルコキシシラン等のアルコキシ基含有シランなどの分散助剤、けいそう土、石英微粉末、溶融石英粉末、クレイ、アルミナ、タルク等の第二成分の微粉状シリカ系充填剤以外の無機充填剤、赤ベンガラ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウムなどの耐熱・耐油向上剤、カーボンブラック、群青などの着色用顔料、離型剤、その他通常のプロロシリコンゴム組成物に添加される添加剤を用途等に応じ適宜配合することができる。

【0028】本発明のプロロシリコンゴム組成物は、上記成分に硬化剤を添加して常法により加硫硬化させることで硬化物を与える。この場合、加硫硬化にあたっては、従来公知の硬化剤、好ましくは有機過酸化物を用いることができる。具体的には、ベンゾイルパーオキシ

ド、ターシャリーブチルパーベンゾエート、オルトメチルベンゾイルパーオキシド、パラメチルベンゾイルパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、1, 1-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ターシャリーブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ターシャリーブチルパーオキシ) ヘキシンなどが挙げられる。これらは1種類を単独でも2種類以上を組み合わせてもよい。

【0029】硬化剤の配合量は、硬化有効量とすることができるが、上記有機過酸化物の配合量は、上記シリコンゴム組成物100重量部に対して0.1~5重量部とすることが好ましい。

【0030】また、硬化剤として、白金系触媒とケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを併用する付加反応硬化を用いることもできる。この場合、白金系触媒は、第一成分に対して白金金属として1~2, 000ppm用いることが好ましい。オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、オルガノハイドロジェンポリシロキサン中のSiH基を第一成分のオルガノポリシロキサン中の脂肪族不飽和炭化水素基1個に対して0.5~5個供給できる量用いることが好ましい。

【0031】本発明のフロロシリコンゴム組成物は、上記各成分を常法により均一に混合することで得ることができるが、この場合、第一、二成分を予め混合して、必要により熱処理を行い、ベースコンパウンドを調製した後、これに第三成分のオルガノポリシロキサンオイル、第四成分の硬化剤を添加することが望ましい。

【0032】フロロシリコンゴム組成物の成形方法は特に制限はなく、圧縮成型、移送成型、射出成型、押出成型、カレンダー成型等の一般のゴム成型法に準じて所\*

\*望の形状に成型でき、O-リング、ダイヤフラム、パッキン等のゴム成型品とすることができる。また、硬化条件も硬化方法や成形物により適宜調整できるが、加圧成形の場合は150~190℃で3~30時間が好適である。また、必要に応じ二次加硫を行ってもよい。

【0033】このようにして得られる本発明のフロロシリコンゴム組成物の硬化物は、耐燃料油試験[Fuel C (JIS K-6258記載の試験用燃料油C) 中23℃、70時間]における体積変化率が20%以下であることが望ましい。

【0034】

【発明の効果】本発明のフロロシリコンゴム組成物は、燃料油浸漬時の膨潤が低減され、しかも良好な圧縮復元性、機械的強度を有するフロロシリコンゴムを与えるもので、O-リング、ダイヤフラム、パッキン等の燃料油、潤滑油等の油類のシール材用ゴム成型品として利用することができる。

【0035】

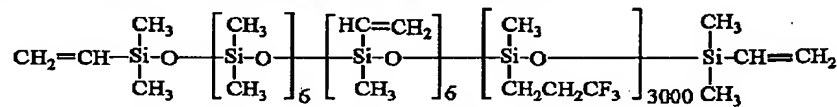
【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、以下の例において、部はいずれも重量部である。

【0036】〔実施例1~3、比較例1~7〕まず、ベースコンパウンドを下記方法で作製した。

ベースコンパウンドA：下記式で示されるオルガノポリシロキサンAを100部、フュームドシリカ(日本アエロジル(株)製、商品名：エロジル130)45部、及び分散剤としてジフェニルシランジオール4部を加えて均一に混練りし、150℃で4時間熱処理した後、二本ロールで釈解、可塑化し、ベースコンパウンドAを得た。

【0037】

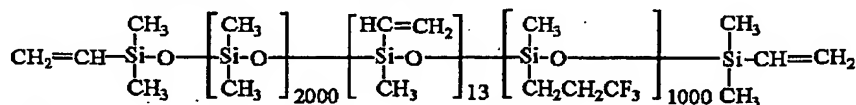
【化6】



※ンパウンドBを得た。

【0039】

【化7】



【0040】次に、上記ベースコンパウンドA又はベースコンパウンドBに、下記に示す各種オイルを表1、2に示す量、二本ロールで配合した。この配合物100部に2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ターシャリーブチルパーオキシ)ヘキサン0.6部を二本ロールで配合して9種類のフロロシリコンゴム組成物を得た。

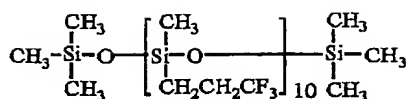
【0041】このフロロシリコンゴム組成物を、165℃で10分間の加圧成型を行った後、200℃で4時間ポストキュアし、2mm厚のシートを作製した。

【0042】

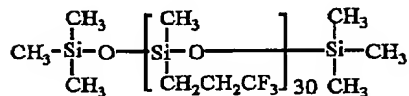
【化8】

9

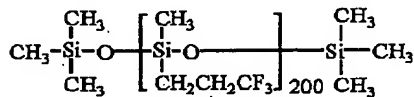
オイル1



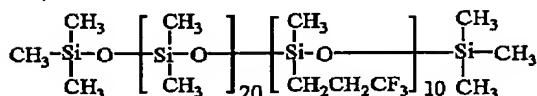
オイル2



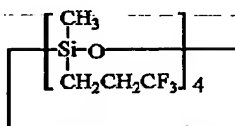
オイル3



オイル4



オイル5



【0043】このシートを用い、初期物性及び耐燃料油性の試験を下記方法で行った。結果を表1、2に示す。

初期物性：JIS K-6253、JIS K-6251に準じて行った。

耐燃料油性（耐Fuel C性）の試験：JIS K-6258に準じ、23℃、70時間の条件で浸漬して行った。

\*【0044】表1、2の結果より、本発明のシリコンゴム組成物を加硫硬化してなるシリコンゴム硬化物は、耐燃料油試験において体積変化が20%以下と小さく、耐燃料油特性に優れていることが確認された。

【0045】

【表1】

\*

組成 (部)	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	比較例3	比較例4
ベースコンパウンドA	100	100	100	100	100	
ベースコンパウンドB						100
オイル1		0.2	6	12	20	6
初期物性						
硬さ (デュロメータA)	72	72	70	65	55	72
引張強さ (MPa)	8.8	8.6	8.3	7.5	4.5	7.1
切断時伸び (%)	200	200	220	260	300	180
耐燃料油性						
体積変化率 (%)	+22	+22	+18	+16	+14	+130
備考					粘着大	

【0046】

※ ※【表2】

組成 (部)	実施例3	比較例5	比較例6	比較例7
ベースコンパウンドA	100	100	100	100
オイル2	6			
オイル3		6		
オイル4			6	
オイル5				6
初期物性				
硬さ (デュロメータA)	72	71	70	72
引張強さ (MPa)	8.6	8.8	7.9	8.7
切断時伸び (%)	210	200	220	210
耐燃料油性				
体積変化率 (%)	+18	+22	+28	+22
備考				